

Ruthenium-catalyzed formylations using carbon dioxide as carbon source and solvent

Doctoral Thesis**Author(s):**

Rohr, Markus

Publication date:

2005

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005114149>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH No. 16281

Ruthenium-catalyzed Formylations Using Carbon Dioxide as Carbon Source and Solvent

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH)
for the degree of Doctor of Technical Sciences

presented by

Markus Rohr
Dipl. Chem.-Ing. ETH
born April 10, 1972
citizen of Hunzenschwil (AG)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. G. Consiglio, co-examiner

2005

Summary

The use of carbon dioxide as a carbon source and solvent is an attractive approach to the synthesis of formic acid and its derivatives. For that reason, this strategy has been used in a number of former and present studies. Formamides can be synthesized using group (VIII) transition metals as catalysts for the formylation of amines with carbon dioxide and hydrogen. Applicable amines range from simple primary and secondary amines (dimethylamine, diethylamine) to cyclic amines, such as, piperidine, pyrrolidine, and morpholine. Ruthenium phosphine complexes constitute efficient catalysts for the formylation of amines. In this reaction, carbon dioxide acts both as reactant and solvent, resulting in a “solventless” process.

The main focus of this doctoral thesis was the development of new and simpler homogeneous and heterogeneous catalysts for formylation reactions, complemented by spectroscopic investigations under *ex situ* and *in situ* conditions. A very simple catalyst system, not investigated previously, consists of commercially available RuCl_3 in the presence of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe). Catalytic and spectroscopic investigations using X-ray absorption near edge structure (XANES) and

extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy revealed that a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -like complex formed *in situ*.

The *in situ* formed complex was highly active and exhibited turnover rates comparable to the stepwise synthesized $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ complex. Both of these catalysts were more active than a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ catalyst.

In our search for a simple heterogeneous catalyst system for the formylation of amines, we modified a commercial $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst by addition of dppe. Although this catalyst afforded high activity, closer inspection revealed that the catalytically active species was a homogeneous Ru-complex. This could be confirmed with the help of a novel spectroscopic *in situ* batch reactor cell for X-ray absorption spectroscopy. By investigating both the solid and the liquid phase, it could be proven that a homogeneous complex formed as soon as dppe was added. The solid $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was reduced as a consequence of the presence of hydrogen. Further catalytic studies and elemental analysis by ICP-OES showed that the formed ruthenium complex acts as a homogeneous catalyst and is present in only small amounts in the reaction mixture (50 – 200 ppm). Its structure could be further elucidated using a specially designed EXAFS cell with a long path length to record transmission EXAFS spectra in liquid solution even at very low concentrations. The structure of the active species was found to be similar to that of a $\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{X}_2$ complex.

In a final step, different immobilization procedures for the presently most active $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ complex were explored. Coordinatively anchored complexes on specially modified silica did not prove to be sufficiently stable, probably because of the harsh reaction conditions and leaching of the complex. The best results were obtained using covalently immobilized

ruthenium complexes. This catalyst also deactivated significantly less than the coordinatively anchored complexes. The deactivation was attributed to the destruction of the immobilized catalyst, as also evidenced by spectroscopic studies.

Apart from these new catalyst preparation routes, the formylation of primary and secondary amines was extended to substrates with other functional groups, such as additional ether or alcohol groups (3-methoxypropylamine, 2-ethylaminoethanol, 2-methylaminoethanol, and morpholine) in order to extend the scope of possible formylation reactions in supercritical carbon dioxide.

Finally, the synthesis of vinyl carbamate from phenylacetylene, diethylamine, and carbon dioxide was targeted in our attempts to extend the scope of reactions which utilize carbon dioxide as a C₁-building block and as solvent. RuCl₂(C₅H₅N)₄ and RuCl₂(η^6 -C₆H₆)PMe₃ catalysts were found to be suitable for this reaction, making it a "green" alternative to the synthesis of vinyl carbamates using phosgene.

Zusammenfassung

Die Verwendung von Kohlendioxid als Kohlenstoffbaustein und Lösungsmittel ist ein interessanter Ansatz zur Herstellung von Ameisensäure und ihrer Derivate. Im Speziellen können Formamide aus Kohlendioxid und Wasserstoff durch übergangsmetallkatalysierte Formylierungen an Aminen synthetisiert werden. Primäre, sekundäre sowie auch zyklische Amine sind für Formylierungen zugänglich. Beispiele dafür sind Diethylamin, Piperidin, Pyrrolidin und Morpholin. Ruthenium-Phosphin-Komplexe zeigen exzellente katalytische Eigenschaften für die Formylierung in überkritischem Kohlendioxid, das gleichzeitig als Edukt und Lösungsmittel dient.

Der Fokus in dieser Doktorarbeit wurde auf die Entwicklung neuartiger und einfacherer homogener sowie heterogener Katalysatoren für Formylierungen in überkritischem Kohlendioxid gelegt. Informationen über die lokale Struktur und das Verhalten der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen wurden mit *ex situ* und *in situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie gewonnen.

Ein einfaches – bisher noch nicht betrachtetes – katalytisches System geht von handelsüblichem RuCl_3 und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (dppe) aus. Katalytische und spektroskopische Untersuchungen mit Röntgen-

absorptionsspektroskopie (X-ray absorption near edge structure, XANES, und extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) belegten die *in situ* Bildung eines hochaktiven Komplexes, dessen Struktur ähnlich derjenigen von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ist.

Auf der Suche nach einem einfachen heterogenen Katalysatorsystem für Formylierungen von Aminen wurde ein kommerziell erhältlicher $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator durch Zugabe von dppe modifiziert. Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen zeigten die Bildung homogener Ruthenium-Komplexe sofort nach Zugabe von dppe. Dazu wurde eine Batch-Reaktorzelle konstruiert, die gleichzeitige *in situ* Messungen an der festen (Katalysator) und an der flüssigen Phase (Reaktionsmischung) ermöglichte. Der anwesende Wasserstoff reduzierte dabei den an der Luft teilweise oxidierten $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator. Weitere katalytische Studien und Elementaranalysen mittels ICP-OES zeigten, dass der gebildete Ruthenium-Komplex als homogener Katalysator vorliegt und in der Reaktionsmischung nur in sehr kleinen Mengen vorhanden ist (50–200 ppm). Um die Strukturaufklärung bei diesen kleinen Konzentrationen zu ermöglichen, wurde eine EXAFS-Flüssigkeitszelle mit grösserer Weglänge für die Röntgenstrahlen entworfen. Mit EXAFS Messungen in Transmissionsgeometrie wurden Spektren der katalytisch aktiven Spezies in der flüssigen Phase erhalten. Die Analyse der Spektren zeigte, dass die Struktur dieser Partikel einem $\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{X}_2$ -Komplex gleicht.

Verschiedene Immobilisierungsverfahren wurden für die hochaktiven $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ -Komplexe entwickelt und verglichen. Auf Amin-modifiziertem Silika koordinativ am Zentralatom gebundene Komplexe zeigten keine ausreichende Stabilität. Die besten Resultate wurden mit kovalent immobilisierten Ruthenium-Komplexen erreicht. Diese

Katalysatoren zeigten eine wesentlich geringere Desaktivierung als die koordinativ verankerten Komplexe.

Abgesehen von diesen neuen Varianten der Katalysatorherstellung wurde die Palette möglicher Formylierungen durch Amine mit zusätzlichen funktionellen Gruppen erweitert. Amine mit Ether- oder Alkoholgruppen, wie 3-Methoxypropylamin, 2-Ethylaminoethanol, 2-Methylaminoethanol und Morpholin wurden erfolgreich zu den entsprechenden Formamiden umgesetzt.

Als weitere Reaktion, die ebenfalls Kohlendioxid als C₁-Baustein und Lösungsmittel verwendet, wurde die Synthese von Vinylcarbamat aus Phenylacetylen, Diethylamin und überkritischem Kohlendioxid untersucht. $\text{RuCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ und $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{PMe}_3$ waren in dieser Reaktion katalytisch aktiv, die eine „grüne“ Alternative zur Synthese von Vinylcarbamat aus Phosgen darstellt.